

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-57662

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)3月12日

C 08 L 53/02
9/00
23/00
23/16
25/06
91/00
F 16 J 15/10

LLY
LBF
LCN

6681-4J
6770-4J
7602-4J

L D X

7445-4J

F-6673-3J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑥ 発明の名称 耐熱性に優れたシリンジ用ガスケット

⑦ 特 願 昭61-200079

⑧ 出 願 昭61(1986)8月28日

⑨ 発 明 者 秋 山 義 邦 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑩ 発 明 者 岸 本 泰 志 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑪ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

Document 3
(JP-A-63-57662)

明 細 書

1 発明の名称

耐熱性に優れたシリンジ用ガスケット

2 特許請求の範囲

(1) (a) 少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとから成るブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体 100重量部

(b) パラフィン系オイル 30~400重量部

(c) モノオレフィン共重合体ゴムおよび/または共役ジエン系ゴム 10~200重量部

(d) ポリオレフィン系樹脂および/またはポリステレン樹脂 20~500重量部

から成る配合物を有機パーオキサイド存在下で部分架橋した熱可塑性エラストマー材料を成形した耐熱性に優れたシリンジ用ガスケット

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高温(100℃)時の圧縮永久歪であ

らわされるゴム弾性、撓動性および安定性に優れ、かつ熱可塑性を有するシリンジ用ガスケットに関するものである。

(従来の技術)

従来、シリンジ用ガスケットは、天然ゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム等を混練りして、これに充填剤および補強剤としてのカーボンブラック、オイル、加硫促進剤、硫黄、その他助剤を添加して混練し、ロールによりシート化したものをガスケット金型に供給し加熱、加圧して加硫した後、金属からガスケットが複数個連結した成形体を取り出し、この成形体を打ち抜くことにより個々のガスケットに切り離すことによつて得られていた。このガスケットは、打ち抜きバリ工程等によつて付着したゴム片および異物を除却するためにさらに洗浄され、次いでシリンジ外筒との撓動性を良くするため、シリコーンの塗布が施されていた。

この様に、従来のガスケットは加硫物を主体とするため成形体を得るまでに複雑な工程を経るた

め、大がかりな設備を必要とし、添加剤の調整管理および製造時に人手を多く必要としたので高価かつ生産性の悪いものであつた。特に、ガスケット用プレス金型での加硫工程は熱可塑性ポリマーの射出成形時の射出成形時間約10～30秒と比べ、加硫時間が約10分前後であり長時間を要し、必然的に生産性を制限するものであつた。これに加えて、この加硫方法で得られるガスケットは不要なバリ部分が多く、加硫物であるため再利用できず経済的にもロスの多い製造方法であつた。

また、この方法で得られるガスケットは製造中に硫黄、加硫促進剤等が添加されているため、注射液等の薬液および血液と接触した場合、薬液中および血液中にこれらの添加物が溶出する恐れがあるばかりでなく、静摩擦係数、動摩擦係数が大きく摺動性が悪いいためシリコン油等の潤滑剤のコートを必要とした。さらに、このガスケットは使い捨てた後、廃棄処理において燃焼させると亜硫酸ガスが発生し好ましくなかつた。

このため、シリンジ用ガスケットは近年、熱可塑性エラストマーを素材とし、上記に掲げた生産

性の改良および安全性の改良を目的にいくつかの提案がなされている。例えば、特開昭55-36236号には、オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出成形することによつて得られるシリンジ用ガスケットが開示されており、さらに特開昭56-53173号および特開昭58-25172号には、特定の構造を有する水添ブロック共重合体、ポリオレフィンからなる着色可能でかつ射出成形できるエラストマー材料で成形したシリンジ用ガスケットの提案がなされている。

ここで提案されているシリンジ用ガスケットのうち、特定の構造を有する水添ブロック共重合体を含むエラストマー材料で成形したシリンジ用ガスケットは従来の加硫ゴムで成形したものと比べ熱可塑性である特徴を有するためその生産性は改良され、さらに70℃における圧縮永久歪（ゴム弾性）は良好なものであつた。

（発明が解決しようとする問題点）

しかしながら、この提案で得られるシリンジ用ガスケットは、その素材として使用している特定

の構造を有する水添ブロック共重合体が熱可塑性を有し、かつ、その拘束セグメントがポリステレン鎖で構成されているため100℃のような高温下ではその凝集力効果が低下し、拘束セグメントとしての作用が無くなるため100℃の圧縮永久歪は極度に悪化するのが現状であり、従つて、この水添ブロック共重合体から成る熱可塑性エラストマーで成形したシリンジ用ガスケットは、実質的に100℃の高温にさらすことが不適であつた。

そしてさらに、シリンジ用ガスケットの性能で重要な摺動特性を向上させようとする、従来の水添ブロック共重合体から成る熱可塑性エラストマーはゴム弾性（圧縮永久歪）が悪化するという好ましくない結果をもたらすのが常であり、両性能のバランスに優れたシリンジ用ガスケットは実質的に得られないのが現状であつた。

（問題点を解決するための手段）

本発明は、上記した従来の提案で示されるエラストマー成形材料では困難であつた問題点を解決すべくなされたものであり、特に熱可塑性エラス

トマーとしての成形加工性、リサイクル使用可能性を有しながら、100℃のゴム弾性（圧縮永久歪）に優れ、かつ優れた摺動特性を有するシリンジ用ガスケットの要望に基づいてなされたものであり、この要望が従来シリンジ用ガスケット材として知られていない熱可塑性エラストマーによつて十分に達成され、高温下でのゴム弾性と摺動特性、さらには安全性に優れたシリンジ用ガスケットであることを見出しなされたものである。

すなわち、本発明は、

- (a) 少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとから成るブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体 100重量部
- (b) パラフィン系オイル 30～400重量部
- (c) モノオレフィン共重合体ゴムおよび／または共役ジエン系ゴム 10～200重量部
- (d) ポリオレフィン系樹脂および／またはポリステレン樹脂 20～500重量部

から成り有機パーオキサイド存在下で部分架橋された熱可塑性エラストマー材料で成形した耐熱性に優れたシリンジ用ガasketを提供するものである。

以下、本発明に関して詳しく述べる。

本発明で(a)成分として用いられる水添ブロック共重合体は、少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとから成るブロック共重合体を水素添加して得られるものであり、例えば、 $A-B$ 、 $A-B-A$ 、 $B-A-B-A$ 、 $(A-B)_n$ 、 $(B-A)_n$ 等の構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加されたものである。この水添ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物を5~95重量%、好ましくは10~85重量%含み、ビニル芳香族化合物が約60重量%以下、好ましくは55重量%以下ではかかる水添ブロック共重合体は熱可塑性弾性体としての特性を示す。さらにブロック構造につい

く状またはこれらの任意の組合せで成つていてもよく、該ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックおよび該水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックがそれぞれ2個以上ある場合は、各重合体ブロックはそれぞれが同一構造であつてもよく、異なる構造であつてもよい。

水添ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-第3ブチルスチレン等のうちから1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また、水素添加された共役ジエン化合物を構成する水添前の共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1・3-ペンタジエン、2・3-ジメチル-1・3-ブタジエン等のうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組合せが好ましい。そして、水添される前の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック、そのブロックにおけるミクロ構造を任

意に選ぶことができ、例えばポリブタジエンブロックにおいては、1・2-ビニル結合が20~50%、好ましくは25~45%である。また、上記した構造を有する本発明に供する水添ブロック共重合体の数平均分子量は5,000~1,000,000、好ましくは10,000~800,000、更に好ましくは30,000~500,000の範囲であり、分子量分布〔重量平均分子量(\bar{M}_w)と数平均分子量(\bar{M}_n)との比(\bar{M}_w/\bar{M}_n)〕は10以下である。さらに水添ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであつてもよい。

これらのブロック共重合体の製造方法としては上記した構造を有するものであればどのような製造方法で得られるものであつてもかまわない。例えば、特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒等を用いて不活性溶媒中でビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体を合成し、次いで、例えば特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報に記載さ

れた方法、特に好ましくは特開昭59-133203号公報および、特開昭60-79005号公報に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加して、本発明に供する水添ブロック共重合体を合成することができる。その際、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の共役ジエン化合物に基づく脂肪族二重結合は少なくとも80%を水素添加せしめ、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを形態的にオレフィン性化合物重合体ブロックに変換させることができる。また、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAおよび必要に応じて、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBに共重合されているビニル芳香族化合物に基づく芳香族二重結合の水素添加率については特に制限はないが、水素添加率を20%以下にするのが好ましい。

該水添ブロック共重合体中に含まれる未水添の脂肪族二重結合の量は、赤外分光光度計、核磁気共鳴装置等によつて容易に知ることができる。

着性を与えるおそれがあり好ましくなく、さらに機械的強度も低下せしめ好ましくない。また30重量部未満の配合では、柔軟性付与および経済性の点からも好ましくない。

つぎに、本発明の(c)成分として用いるモノオレフィン共重合体ゴムは、例えば、エチレン/プロピレン共重合体ゴム、エチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体ゴムの如く、オレフィンを主成分とする無定形ランダム共重合体のエラストマーであつて、有機パーオキシドの存在下に加熱処理することによつて主として架橋反応を起こすものが好ましく用いられる。上記のエチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体ゴムは、一般にEPDMと呼ばれるものであつて、該非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルノルボルネン、エチリデンノルボルネン等が挙げられ、なかでも、エチリデンノルボルネンが好ましい。

これらモノオレフィン共重合体ゴムのうちEPDMは本発明においてより好ましく用いることができ、

つぎに、本発明の(b)成分として供することのできるパラフィン系オイルは、得られるシリンジ用ガスケットの硬度を調整し、柔軟性を付与するのに有用である。ここで供するパラフィン系オイルは流動パラフィンと呼ばれるものが使用でき、石油の潤滑油留分に含まれる芳香族炭化水素やイオウ化合物等の不純物を無水硫酸や発煙硫酸で除去し、精製された飽和炭化水素からなる無色透明、無味、無臭のオイルであり、日本薬局方(J.P.)、食品添加物規格、化粧品原料基準および紫外吸光度試験(260~350nm)等に合格した流動パラフィンが使用できる。

また本発明では(b)成分として、上述した流動パラフィンのほかに、FDA(米国食品医薬品局)で認可されている石油系の軟化剤も有用できる。

このパラフィン系オイルの使用量は(a)成分の水添ブロック共重合体100重量部あたり、30~400重量部であり、好ましくは50~300重量部である。400重量部を超えた配合のものは、オイルのブリードアウトを生じやすく、最終製品に粘

そのヨウ素価で示される不飽和度は30以下であり、好ましくは5~20であり、ムーニー粘度 $ML_1+4(100^\circ C)$ は10~120、好ましくは35~100である。そして共重合体中に含まれるプロピレン含量はエラストマーとしての柔軟性から25~50重量%が好ましい。

また、本発明の(c)成分として用いることのできる共役ジエン系ゴムは、天然ゴムまたは合成ゴムの中から任意に選ぶことができ、合成ゴムとしては、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエンランダム共重合体ゴム、スチレン-イソプレンランダム共重合体ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体ゴム、スチレン-イソブレンブロック共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、ポリクロロプレン等が挙げられる。そしてさらに、これら共役ジエン系ゴムに含まれる脂肪族二重結合を部分的に水素添加ならしめ、その不飽和度を低下させた水添ゴムも使用することができ、例えば、水添率が80%未満の部分水添ゴムも共役ジエン系ゴ

ムとして供することができる。

前記モノオレフィン共重合体ゴムと共役ジエン系ゴムとは任意の配合比率で選ぶことができる。

上記に示した(c)成分として用いられるモノオレフィン共重合体ゴムおよび/または共役ジエン系ゴムの使用量は、(a)成分の水添ブロック共重合体100重量部あたり10~200重量部であり、10重量部未満では高温(100℃)時の圧縮永久歪が悪く、また200重量部を超えた配合では、機械的強度および伸びが悪化し好ましくない。

つぎに、本発明の(d)成分として用いられるポリオレフィン系樹脂とは、パーオキシドの存在下で加熱処理することにより熱分解して樹脂の分子量が減少し、樹脂の流動性が増加するオレフィン系の樹脂であり、例えば、アイソタクトックポリプロピレン、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリブテン-1や、プロピレンと他の少量のα-オレフィンの共重合体、例えばプロピレン/エチレン共重合体、プロピレン/1-ブテン共重合体、プロピレン/4-メチル-1-ペンテン共重合体

ポリスチレン樹脂は(d)成分として併用して配合することもできる。本発明でポリオレフィン系樹脂を単独で配合した場合、得られる熱可塑性エラストマー材料の硬度は、ポリスチレン樹脂を単独で同一配合した場合と比べ高くなる傾向にあるため所望する熱可塑性エラストマー材料の硬度調整にこれら2種の(d)成分を任意の配合比率で選ぶことができる。この場合にはポリオレフィン系樹脂/ポリスチレン樹脂の比率は95/5~5/95(重量比率)の中から選ぶことが好ましい。

上記した(d)成分の配合量は、成分(a)の水添ブロック共重合体100重量部に対して、20~500重量部の範囲で好適に選ぶことができ、中でも50~300重量部である。500重量部を超えた配合では、得られるシリンジ用ガスケットの硬度が高くなりすぎてゴム弾性(圧縮永久歪)が悪化し好ましくない。これは、シリンジ用ガスケットがシリンジ外筒とガスケットとの間に隙間を生じないように、ガスケットは通常シリンジ外筒の内径より少し大きな外径で成形するため、ゴム弾性を

等を挙げることができる。このうち例えば、ポリプロピレン系樹脂の場合、MFR(ASTM-D-1238-L条件、230℃)は、0.1~50g/10分、とくに、0.5~30g/10分の範囲のものが好ましい。

また、本発明の(d)成分として用いることのできるポリスチレン樹脂とは、公知のラジカル重合法、イオン重合法で得られるものが好適に使用でき、その数平均分子量は、5,000~500,000、好ましくは10,000~200,000の範囲から選択でき、分子量分布〔重量平均分子量(\bar{M}_w)と数平均分子量(\bar{M}_n)との比(\bar{M}_w/\bar{M}_n)〕は5以下のものが好ましい。具体的には例えば、ポリスチレン、ゴム補強ポリスチレン、ポリα-メチルスチレン、ポリp-第3ブチルスチレン、およびスチレン含量60重量%以上のスチレン-ブタジエンブロック共重合体等であり、これらを2種以上用いてもかまわず、また、これらポリマーを構成する単量体の混合物を重合して得られる共重合体であつてもかまわない。

ここに挙げた(d)成分のポリオレフィン系樹脂、

有していなければシリンジへの挿入ができず、500重量部以上の配合ではこのゴム弾性を保持することができないためである。また、20重量部未満の配合では、得られるガスケットのゴム弾性は良好なものの、成形時の加工性およびシリンジ外筒に挿入された時のガスケットの摺動特性が悪化し、好ましくない。

上記した(a)~(d)成分は、有機パーオキシドおよび架橋助剤の存在下で加熱溶融混練することによつて部分架橋し、本発明の耐熱性に優れたシリンジ用ガスケットの素材である熱可塑性エラストマーを得ることができる。

本発明の部分架橋においては、沸騰キシレンにより、熱可塑性エラストマー1gをソックスレー抽出器で10時間抽出した後、残留物を80メッシュ金網で篩過して得られる固形物の重量を同試料1g中に含まれる(a)成分+(c)成分の配合量で除した値を100倍した値が好ましくは20~95%より好ましくは30~90%の範囲になるように架橋調整する。

ここで使用できる有機パーオキサイドは、例えば、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ヒープチルパーオキシ)-ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)-ヘキサン、ヒープチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、ヒープチルクミルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゾハイドロパーオキサイド、1, 3-ビス-(ヒープチルパーオキシイソプロピル)-ベンゼン、ベンゾイルパーオキサイド、1, 1-ジ(ヒープチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられ、また有用な架橋助剤としては、例えばジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンジメタアクリレート、ジアリルフタレート、キノンジオキシム、フエニレンビスマレイミド、ポリエチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。これら有機パーオキサイドおよび架橋助剤は(a)~(d)成分100重量部に対して0.1~5重量部の中から好適に使用できる。これら有機パーオキサイドおよび架橋助剤は必要に応じて、それぞ

用なバリ、ランナー部、スプール部は熱可塑性エラストマーであるため、リサイクル成形が可能であり、再度シリンジ用ガスケットの素材として利用できるメリットを有する。

(発明の効果)

本発明によつて得られるシリンジ用ガスケットは、従来になく特定の成分の部分架橋物を含む熱可塑性エラストマー材料を用いているため、シリンジ用ガスケットとして要求される高温時(100℃)のゴム弾性(圧縮永久歪)と摺動特性のバランスが改良されたものとなり、さらに加硫ゴムのように硫黄を含まない熱可塑性エラストマーであるため、ガスケットと接触する薬液または血液中に硫黄の溶出がなく、かつ、亜鉛等の重金属を含まないためその溶出もなく、遊離の硫黄および金属と薬液とが反応することもない。

そして、本発明のガスケットは射出成形できるので、成形時間が従来の加硫工程を含むものに比べ大巾に短縮され、難形性もよいので大量生産でき、さらにこのガスケット成形後のランナー部および

れ2種以上を組み合わせて使用することができる。

さらに、本発明のシリンジ用ガスケットの成分として、必要に応じて、ヒンダードアミン系光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、無機充填剤、着色剤、シリコンオイル等を添加することができる。

そして、本発明のシリンジ用ガスケットの素材として活用できる熱可塑性エラストマーの製造方法は、上記した(a)~(d)成分および必要に応じて添加可能な成分を、例えば一軸押出機、二軸押出機、ロール、パンパリーミキサー、ブラベンダー、ニーダー等の各種加熱式混練機を用いて熔融混練し、さらに有機パーオキサイド、架橋助剤を添加し熔融混練したり、これら必要な成分を同時に混合し加熱熔融混練することによつて容易に得ることができる。

ここで得られた熱可塑性エラストマーは、さらにシリンジ用ガスケットの金型を備えた射出成形機に供給し、短時間で射出成形しシリンジ用ガスケットを得ることができる。また射出成形品の不

スプール部は熱可塑性エラストマーであるため再度射出成形してガスケットに成形できるため原材料の無駄がなく経済的である。

〔実施例〕

本発明を実施例によつて更に詳細に説明するが、本発明がこれらの実施例により限定されるものではない。

なお、これらの実施例および比較例において、各種の評価に用いられた試験法は以下のとおりである。

(1) 硬度〔—〕

JIS-K6301、Aタイプ

(2) 引張強度〔kg/cm²〕および伸度〔%〕

JIS-K6301、試料は2mm厚のインジェクションシートを用い、試験片は3号形ダンベルを用いた。

(3) 圧縮永久歪〔%〕

JIS-K6301、100℃×22時間、25%変形後の歪残率

(4) 摺動特性

添付の図面に示したような構造を有するガasketを射出成形し、5cc、10ccのシリンジ用ガasketを得た後シリンジ用押子に装着し、さらにシリンジ外筒に挿入し、該シリンジ押子の初動および摺動時の荷重(g)を測定した。

添付した図面において、第1図の斜線部で表わした部分は、ガasket全体の断面を示し、熱可塑性エラストマーで成形された中空孔5を有する円柱体1からなっている。この円柱体の先端2は円錐形をなし、またこの円柱体1の外周面は2つの環状リブ3、4を有している。また、第2図はこのガasketの円柱体中空孔5にシリンジ用押子6の先端部7を装着したものである。

また、配合した各成分は以下のとおりである。

(1) <成分(a-1)>

水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量15重量%、数平

-133203号公報記載のTi系水添触媒を用いて合成し、(a-3)成分とした。

<成分(a-4)>

(ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン)の構造を有し、結合スチレン量60重量%、数平均分子量127,000、分子量分布1.39、水添前のポリブタジエン部の1,2-ビニル結合量が41%、水添率99%の水添ブロック共重合体を特開昭60-79005号公報に記載されたTi系水添触媒を用いて合成し、(a-4)成分とした。

(2) 成分(b)

松村石油(株)製流動パラフィン:スモイルP-350〔動粘度(37.8℃)75.5cst, ナフテン成分37%、パラフィン成分63%〕

(3) <成分(c-1)>

日本イーピーラバー社製EPDM:EP-57P、ムーニー粘度88、第3成分がエチリデンノルボルネン、ヨウ素価15

<成分(c-2)>

旭化成工業(株)製ポリブタジエン:ジエンNF

均分子量139,000、分子量分布1.04、水添前のポリブタジエン部の1,2-ビニル結合量が44%、水添率99%の水添ブロック共重合体を特開昭60-79005号公報に記載されたTi系水添触媒を用いて合成し、(a-1)成分とした。

<成分(a-2)>

ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量30重量%、数平均分子量161,000、分子量分布1.05、水添前のポリブタジエン部の1,2-ビニル結合量が33%、水添率98%の水添ブロック共重合体を特開昭59-133203号公報記載のTi系水添触媒を用いて合成し(a-2)成分とした。

<成分(a-3)>

水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量41重量%、数平均分子量157,000、分子量分布1.05、水添前のポリブタジエン部の1,2-ビニル結合量が39%、水添率99%の水添ブロック共重合体を特開昭59

55A、ムーニー粘度57

<成分(c-3)>

数平均分子量87,000、分子量分布1.23、水添前のポリブタジエン部の1,2-ビニル結合量が32%のポリブタジエンを特開昭59-133203号公報記載のTi系水添触媒を用いて水素添加せしめ、水添率68%の水添ポリマー(c-3)を得た。

(4) <成分(d-1)>

旭化成工業(株)ポリプロピレン:旭ポリプロE-1100、MFR 0.5g/10分

<成分(d-2)>

旭化成工業(株)ポリスチレン:スタイロン685、MFR 3g/10分

実施例1~4、比較例1~2

有機パーオキサイド〔2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン〕および架橋助剤(トリメチロールプロペントリアクリレート)を除く表1に示す各成分をあらかじめ、50mm径二軸押出機で220℃で加熱混練し、部分架橋前のポリマーを得た。その後、得られたポリマー100

重量部に対して上記の有機パーオキサイドおよび架橋助剤を表1に示す相当量添加し、さらに酸化防止剤（イルガノックス1010；チバガイギー社製）を0.2重量部添加しヘンシエルミキサーで混合後、50mm径の二軸押出機にて220℃の条件で反応させて部分架橋した熱可塑性エラストマーを得た。ここで得た熱可塑性エラストマーのペレットを用い、5cc、10ccのシリンジ用ガスケットの金型を備えた射出成形機にて、190～220℃の温度設定下でシリンジ用ガスケットを成形した。そして、ここで得られたガスケットが装着したシリンジ用押子をポリプロピレン製のシリンジ外筒に挿入し、5ccおよび10ccのシリンジを作成した。一方、物性測定用テストピース作成のため150mm×150mm×2mm（厚さ）の平板金型を備えた射出成形機にて、190℃～220℃の設定温度下で射出成形した。ここで得たシリンジおよびテストピースを用いて各種性能テストを実施し、結果を表1に載せた。この結果から、本発明のシリンジ用ガスケットは100℃の圧縮永久歪で示されるゴム弾性に優れ、

かつ、摺動特性に優れることが明らかとなつた。一方、本発明外の熱可塑性エラストマーで作られたシリンジ用ガスケットは、100℃の圧縮永久歪に劣り、摺動特性もいまだ不十分であつた。

（以下余白）

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
		(a-1) 100	(a-2) 100	(a-3) 100	(a-4) 100	(a-1) 100	(a-2) 100
組成 (重量部)	(a)成分	(a-1) 100	(a-2) 100	(a-3) 100	(a-4) 100	(a-1) 100	(a-2) 100
	(b)成分	100	250	300	350	100	250
	(c)成分	(c-1) 100	(c-2) 100	(c-3) 200	(c-3) 200	(c-1) 100	(c-2) 100
	(d)成分	(d-1) 100	(d-1) 100	(d-1) 200	(d-1) 250	(d-1) 100	(d-1) 100
物性	有機パーオキサイド	1	2	1	1.5	0	0
	架橋助剤	2	3	3	3	0	0
	硬度〔ー〕 (JIS-A)	62	74	84	93	61	72
	引張強度 (kg/cm ²)	59	142	180	205	76	62
性	伸度〔%〕	560	430	530	440	820	710
	圧縮永久歪 (%) (100℃×22hrs)	55	45	52	59	99	99
	シリンジ 初動値 (g)	154	134	116	98	181	174
	摺動値 (g)	58	56	52	45	78	76
摺動特性	初動値 (g)	120	119	106	82	153	150
	摺動値 (g)	50	52	48	43	76	73

実施例 5～6

水添ブロック共重合体として、成分(a-1)、(a-2)を用い、表2に示す各成分を実施例1～4と同様の方法で成形し、シリンジ用ガスケットおよびテストピースを得た。このものの摺動特性および物性を測定し表2に載せた。

ここで得られた本発明のシリンジ用ガスケットは、ポリステレンを含んでいても摺動特性および100℃の圧縮永久歪に優れることが明らかとなつた。

（以下余白）

表 2

		実施例 5	実施例 6
組 成 部	(a)成分	(a-1) 100	(a-2) 100
	(b)成分	150	220
	(c)成分	(c-1) 60	(c-3) 70
	成分 (d)	(d-1) 40 (d-2) 20	70 30
	タ ル ク	15	15
	カーボンブラック	5	5
	有機パーオキサイド	1	2
物 性	架橋助剤	3	4
	硬度〔ー〕 (JIS-A)	63	68
	引張強度 (Kg/cm^2)	79	93
	伸 度 (%)	670	600
	圧縮永久歪 (%) (100°C×22HRS)	48	47
シリ ン ジ 摺 動 特 性	5cc 初動値(g)	149	147
	5cc 摺動値(g)	56	53
	10cc 初動値(g)	121	118
	10cc 摺動値(g)	52	50

実施例 7

実施例 1 で得たシリンジ用ガスケットを第十改正日本薬局方の輸液用ゴム栓試験法に準じて材質および溶出物試験を行なった。この結果を表 3 に示す。この結果から、本発明のシリンジ用ガスケットは基準をクリアーするものであることが判明した。

表 3

試 験 項 目	本発明	基 準
カドミウム	検出せず	—
鉛	検出せず	1.0 ppm 以下
性 状	異常なし	—
あわだち	1 分以内	3 分以内
P H	0.1	1.0
亜 鉛	検出されず	0.5 ppm 以下
過マンガン酸カリウム還元性物質 (ml)	0.4	2.0 以下
蒸発残留物 (mg)	0.1	1.0 以下
紫外線吸収スペクトル	0.01	0.2 以下

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の実施例および比較例で供した熱可塑性エラストマーで射出成形して得たシリンジ用ガスケット部の一例の断面図である。

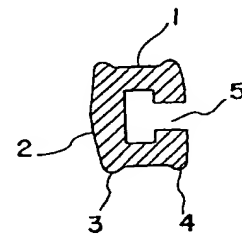
斜線部分がガスケット全体を示す。

第 2 図は、第 1 図のガスケットにシリンジ用押子を装着した一例の断面図である。

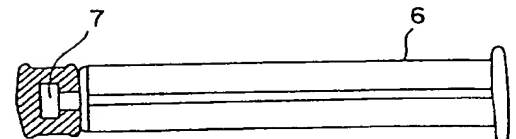
- 1 : ガスケット構造の円柱体
- 2 : ガスケット円柱体の円錐形先端
- 3 : および 4 : 環状リブ
- 5 : シリンジ用押子を装着するための中空孔
- 6 : シリンダー用押子、7 : シリンダー押子先端部。

特許出願人 旭化成工業株式会社

第 1 図



第 2 図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-057662

(43)Date of publication of application : 12.03.1988

(51)Int.Cl.

C08L 53/02
C08L 9/00
C08L 23/00
C08L 23/16
C08L 25/06
C08L 91/00
F16J 15/10

(21)Application number : 61-200079

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.08.1986

(72)Inventor : AKIYAMA YOSHIKUNI
KISHIMOTO YASUSHI

(54) GASKET FOR SYRINGE, HAVING EXCELLENT HEAT RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve rubber elasticity and sliding characteristics under high- temperature conditions, by using a thermoplastic elastomer consisting of a specified hydrogenated block copolymer, paraffinic oil, a monoolefin copolymer rubber and/or conjugated diene rubber and a polyolefin resin and/or a polystyrene resin.

CONSTITUTION: This gasket for syringes is obtd. by molding a thermoplastic elastomer material obtd. by partially crosslinking a blend composed of the following components (a)W(d) in the presence of an org. peroxide. (a): 100pts.wt hydrogenated block copolymer obtd. by hydrogenating a block copolymer composed of at least one polymer block A mainly composed of an arom. vinyl compd. and at least one polymer block B mainly composed of a conjugated diene compd.; (b): 300W400pts.wt. paraffinic oil; (c): 10W200pts.wt. monoolefin copolymer rubber and/or conjugated diene rubber; and (d): 20W500pts.wt. polyolefin resin and/or polystyrene resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office